

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Your Ref.: Case 700 X-607, Manville Ref.: 6207 CIP 1
cited reference A.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭56-54252

⑫ Int. Cl.¹

C 03 C 3 30

3 04

13 00

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

6674-4G

6674-4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)5月14日

発明の数 1

審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ アルミノ珪酸塩ガラス

⑮ 発明者 長谷川 泰

茨城県新治郡桜村大字金田1834

-1

⑯ 特 願 昭54-129129

⑰ 出 願 昭54(1979)10月5日

⑱ 出 願 人 科学技術庁無機材質研究所長

特 許 公 報

1. 発明の名称 アルミノ珪酸塩ガラス

2. 特許請求の範囲

1. SiO_2 45～65モル%, Al_2O_3 5～20モル%,
アルカリ土類金属化合物 0～45モル%を基本
組成とする一般式、 $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (た
だし、RはCa、Mg等のアルカリ土類金属を
表す)系ガラスにおいて、 $\text{RO}:(\text{Al}_2\text{O}_3 +$
 $\text{SiO}_2)$ のモル比が $\frac{55}{100} \sim \frac{70}{100}$ 、ROが CaO
 CaO と MgO とからなり、 $\text{CaO}:\text{MgO}$ のモル比
が $1:1 \sim 1:20$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ のモル比が
 $\frac{5}{100} \sim \frac{20}{100}$ であることを特徴とするア
ルミノ珪酸塩ガラス。

2. SiO_2 の一部を ZnO 又は TiO_2 、若しくはその
化合物で置換した特許請求の範囲第1項記載
のアルミノ珪酸塩ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルミノ珪酸塩ガラスの改良に関する。

アルミノ珪酸塩ガラスは、耐熱性であり、また
耐水、耐風化性が優れ、鋼板強度も小さい等の特

性を持っているので、窓観音、ガラス繊維強化材
に使用されている。

従来実用化されているアルミノ珪酸塩ガラス、
即ち、一般式 $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ただし、RはCa、
Mg等のアルカリ土類金属を表す)で表われ
るアルミノ珪酸塩ガラスの代表的なものとして、
例えばアメリカのOCF社が開発した通称Sガラス
と呼ばれる特殊ガラス繊維強化材、Corning社の窓
観音ガラス(*1720)、さらに通称Eガラスと
呼ばれる繊維用ガラスが知られている。Sガラス
は $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ の組成のもので、アルカリ
土類金属としてMgOを単独使用し、その析出温度
は1700℃と高く、その製造が困難である欠点
がある。窓観音ガラス*1720およびEガラスは、 $\text{CaO}-$
 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ の組成のもので、その
代表組成は、(C.R.C. Hand book of Material
Science, 1973, P 323～328) (モル%で示す)

(2)

	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO
ガラス組成ガス *1720	62.7	10.6	4.1	0.01	11.1	9.1
	18.1	9.2	6.1		0.01	16.1
S ガラス	11.1	8.1	9.0		7.0	19.1

であり、このガラスを $(\text{CaO} + \text{MgO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系ガラスと見ると、 $\text{RO} : (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ モル比は $(0.25 \sim 0.42) : 1$ となり高粘性状態となり、その溶解する気泡のたの時間をガラスが長く、入浴状態ではガラスがより変質することが懸念である。そのための耐熱性を低下するために B_2O_3 を混合使用していると思われる。しかし、 B_2O_3 は塩基である上、その量の増加に伴って B_2O_3 の含有率が急激に増加し、同時に B_2O_3 は公害物となる大きな問題がある。

本発明は従来のアルミノ珪酸塩ガラスの欠点及び問題点を解決すべくなされたもので、第1の目的は高粘度で公害物となる B_2O_3 を使用することなくして、耐熱温度が $1400^\circ\text{C} \sim 1470^\circ\text{C}$ の低粘度のアルミノ珪酸塩ガラスを提供することにある。第2の

(3)

目的は高粘度で、ガラス転移温度ならびに耐熱変形温度の低いアルミノ珪酸塩ガラスを提供することにある。第3の目的はその組成が容易で、公害物がなく、しかも安価で得られるアルミノ珪酸塩ガラスを提供することにある。

本発明者は、前記目的を達成すべく研究の結果、 $\text{RO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ の組成割合を決定すると共に、 RO として CaO と MgO とを同時に、しかも単独配合使用するとき、 B_2O_3 を使用することなく、ガラス転移温度ならびに耐熱変形温度を著しく低下させ、耐熱温度が $1400 \sim 1470^\circ\text{C}$ で $2 \sim 3$ 時間であるアルミノ珪酸塩ガラスが得られることを見出した。

本発明者はガラス組成の粘度-温度特性に及ぼすガラス組成の影響について検討するため、DIN 52328 (耐熱変形温度の決定)、DIN 52329 (粘度-温度の決定) の決定により得られた特性について検討した。

粘度曲線より求められる転移温度は、DIN 52328 により一定の昇温速度で得られる温度-

(4)

粘度曲線の曲線点に相当する温度であり、この温度における使用ガラスの耐熱性は 10^{13} ポアズである。また転移温度は所製ガラス状態の上昇温度に相当し、耐熱性などの境界温度に対する指標となっている。

ガラスの粘度-耐熱性特性はガラス組成の範囲 (10^2 ポアズ以下)、使用温度 (10^{13} ポアズ) に対し顕著な差があり、低粘度 (低耐熱性) の状態をまたいで、比較的低温 (低耐熱性) における低粘度特性から、高温域における耐熱性を高めることが可能である。この目的は転移温度や変形温度の低減で、両者の差である。転移温度と変形温度の間の小さいガラスは作業温度範囲の狭い特殊のガラスである。

$\text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系ガラスにおいて、 RO が CaO 又は MgO と、 CaO と MgO の配合モル比を変化させた配合物を用いたガラスについて、平均耐熱変形温度、転移温度、耐熱性を評価した結果、第1の目的の通りである。図に示したガラスの組成例は、 RO がモル比、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 10$

(5)

モル比、 $\text{SiO}_2 : 50$ モル比で、 $\text{CaO} : \text{MgO}$ のモル比を $10 : 0, 7 : 1, 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3, 1 : 7, 0 : 10$ とした。

第1の図が示すように、平均耐熱変形温度は MgO の増量に伴い急激に減少するが、転移温度は CaO 又は MgO の増量に伴い急激に減少するが、転移温度は CaO と MgO が混合している割合が低いものを示す。そして CaO / MgO が $3 : 1 \sim 1 : 3$ の割合、 t_g, t_d はほぼ一定となり、 CaO, MgO の割合が同じ、 t_g で $10 \sim 11^\circ\text{C}$ 、 t_d で $13 \sim 14^\circ\text{C}$ 動いている。また、 t_g, t_d の低下傾向と共に、ガラスの耐熱性の定性的観点から CaO と MgO とを同時に混合して作つたガラスが CaO, MgO 単独を混合して作つたガラスより耐熱性が高いことが分つた。

また、 CaO と MgO の配合割合による t_g, t_d の低下傾向は RO が $20 \sim 40$ モル比、 Al_2O_3 が $3 \sim 5$ モル比、 SiO_2 が $45 \sim 65$ モル比の範囲で観察された。この CaO と MgO の配合割合は、ガラス組成により効果のある配合モル比の範囲が変化する。

$\text{RO} : (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ が $0.5 : 0.5 \sim 10 : 10$

(6)

そのうち、すなわち(0.81 ~ 0.83) : 1がよ
く、ROの量がこれより多くなると、結晶性が増
多となりガラス化が困難となり、ROの量がこれよ
り少くなると、結晶性が増多となり、その結晶生
る状態のため、可塑性なガラスが得られ、また結
晶性では所定組成による成分が内蔵となる。又
 $Al_2O_3 : SiO_2$ が 9 : 91 ~ 16 : 84 センモである
ことがよい、 Al_2O_3 がこれより少くなると、所
定し易くなり、安定性のあるガラスが得られ、こ
れより多くなると、可塑性が増し、また結晶
し易くなり安定性のあるガラスが得られたい。

以上のように、本発明によると、特許請求の範
疇のアルミノ珪酸塩ガラスにおいて、 SiO_2 、 ZnO 、
 TiO_2 などの珪酸塩系下層(珪酸)を添加すること
なくして、 CaO と MgO の珪酸塩系の混合物を添
加することによつて、珪酸塩化し得られる珪酸
塩系を有するものである。ただし、更に珪酸塩化
を促進するため、珪酸塩下層を併用することは
可能である。

CaO 、 MgO の一を ZnO で置換した組合の t_g 、
(7)

t_d 、 α の値は次の通りである、 Al_2O_3 、 SiO_2 は
10 センモの割合である。

CaO 、 MgO 、 ZnO (センモ)	t_g 、 $^{\circ}C$	t_d 、 $^{\circ}C$	α $10^{-6}/^{\circ}C$
13.3 26.7 -	762	793	6.14
11.7 28.3 3	768	772	5.72
10 20 10	736	769	5.67

同様に、 SiO_2 の1部を TiO_2 (2.5 センモ) で置
換した組合、 t_g が $12^{\circ}C$ 、 t_d が $9^{\circ}C$ で低下し、 α が
 $0.42 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$ で増加して、しかし各組合の TiO_2 の
添加は、珪酸塩の低下、及び失速を招き易くな
るのでさけるべきである。

実施例1

$RO - Al_2O_3 - SiO_2$ 系ガラスにおいて、 RO 40
センモ、 Al_2O_3 10 センモ、 SiO_2 50 センモの組成
とし、 CaO と MgO の割合を定めて原料とした。

ガラス100gに相当する充分割合の原料を
 Al_2O_3 99.5g量の100gのルツボに充填し、電
気炉で加熱し、1450 ~ 1550 $^{\circ}C$ で2 ~ 3時間加熱し
た。融液が均質化した後、ルツボから取出し、内
(8)

部を珪酸塩レンガ上に流し出して冷却固化させ
た。

これを t_g より $10^{\circ}C$ 高い温度まで加熱して部を
溶かした。 $CaO : MgO$ が1 : 1、 $CaO : MgO$ が3
: 1、 $CaO : MgO$ が1 : 3の割合における t_d 、
 t_g 、 α の値は次の通りであつた。

$CaO : MgO$	t_g 、 $^{\circ}C$	t_d 、 $^{\circ}C$	α $10^{-6}/^{\circ}C$
3 : 1	762	793	7.1
1 : 1	763	797	6.6
1 : 3	765	800	5.7

であつた。 t_g 、 t_d 、 α の測定は前記の方法で行
つた。 CaO 、 MgO の単独の割合を併用した割合
と比較して、平均して、 t_g で $20^{\circ}C$ 、 t_d で 10°
低下している。

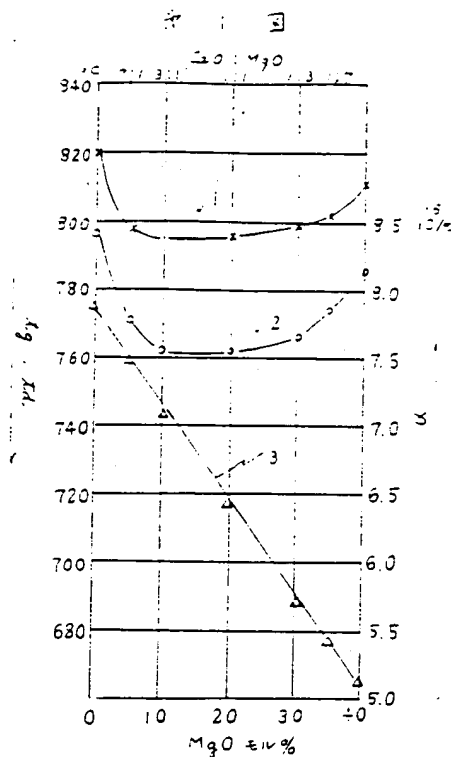
従つて、 CaO 、 MgO の単独使用の割合は、1500
 $^{\circ}C$ で2時間加熱する必要があると認められる。
4例目の簡単な説明

例面は $RO - Al_2O_3 - SiO_2$ 系ガラスにおける RO
における CaO 、 MgO の割合、割合の抽出による t_g 、
(9)

t_d 、 α の変化する関係図である。

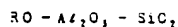
特許出願人 科学技術庁機械材料研究所

(10)



(1) 特許請求の範囲を次の通り訂正する。

1. SiO₂ 45～65モル%, Al₂O₃ 1～20モル%, アルカリ土類金属化合物 20～45モル%を基本組成とする一般式



(ただし、RはCa、Mg等のアルカリ土類金属を要する系ガラスにおいて、RO: (Al₂O₃ + SiO₂)のモル比が45:55～70:70、ROがCaOとMgOとからなり、CaO:MgOのモル比がアルカリ土類金属効果を示す1:1～3:2であることを特徴とするアルミノ珪酸塩ガラス。)

2. SiO₂の一行をZnO又はTiO₂若しくはその混合物で置換した特許請求の範囲第1項記載のアルミノ珪酸塩ガラス。

(2) 第2頁5行「で示す」を「に換る」と訂正する。

(3) 第3頁7行「となり」の次に「通常の溶解温度では」を挿入する。

(1)

特許第56-54252号

特許第56-54252号

昭和55年5月10日

特許庁長官 川 原 秀 雄 様

1. 事件の経緯

昭和54年特許第129122号

2. 発明の名称

アルミノ珪酸塩ガラス

3. 補正をする者

特許代理人 特許出願人

住所 茨城県新治郡坂本町丁目1番

氏名 日本技術庁特許材料研究所長

田 中 實 吉

4. 補正命令の日付 自署補正

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対数

本願書の特許請求の範囲、発明の要旨を説明及び

図面の簡単な説明の欄並びに図面

7. 補正の内容

別紙のとおり

(4) 第3頁1行「気泡のため」を「気泡が除けないため」と訂正する。

(5) 第4頁下から4行「溶解度」を「溶解度」と訂正する。

(6) 第5頁下から3行「5」を「78」と訂正する。

(7) 第6頁5行、6行、9行、10行、11行及び12行「58」、「58」を「78」、「78」とそれぞれ訂正する。

(8) 第7頁1行「すなわち(0.41～0.43):1」を削除する。

(9) 第7頁2行「溶解度」の後に「通常の溶解温度では」を挿入する。

(10) 第7頁3行「気泡のため、」を「気泡が除けないため、」と訂正する。

(11) 第7頁7行「Al₂O₃ モル%である」を「Al₂O₃はSiO₂ 45～65モル%に対し1～20モル%である」と訂正する。

(12) 第7頁下から3行「溶解度下側」を「溶解度下側」と訂正する。

(2)

(13) 第7頁終行「CaO、MgO」を「SiO₂」と訂正する。

正する。

(14) 第7頁終行「18」を「18」で訂正する。

(15) 第8頁1行～14行を次の通り訂正する。

「18」の値は次の通りである。

RO(CaO : MgO = 1 : 1) : Al₂O₃ はそれぞれ

14、10それぞれの割合である。

SiO ₂ (%)	EnO (%)	T _g °C	T _d °C	α 1/°C
60	—	775	807	5.3
55	5	761	776	5.4
50	10	750	764	5.5

(16) 第8頁1行「18」、「18」をそれぞれ

「18」、「18」と訂正する。

(17) 第9頁1行、2行、4行、7行、11行、12行

及び終行「18」、「18」をそれぞれ「18」、「18」と訂正する。

「18」を訂正する。

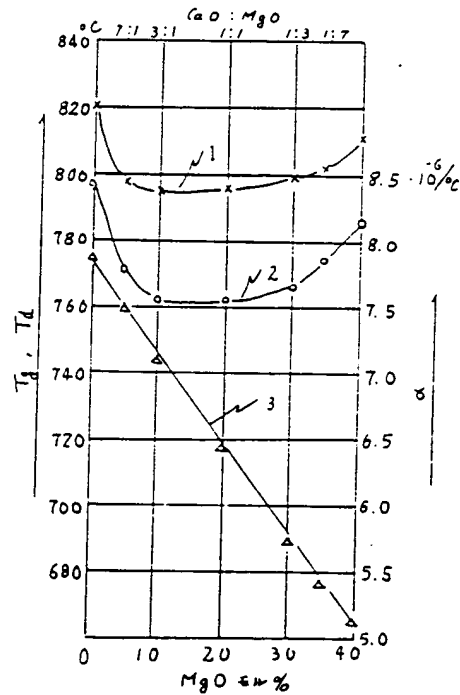
(18) 第10頁1行「18」を「18」と訂正する。

(19) 第10頁2行以下に次の文を挿入する。

(3)

(4)

表 1 図



Your Ref.: Case 700 X-607

cited reference A.

(Extractive translation)

Patent Laid-Open Gazette

Patent Laid-Open No. Sho 56-54252

Patent Laid-Open Date: May 14, 1981

Patent Application No. Sho 54-129129

Patent Application Date: October 5, 1979

Inventor: Yashushi Hasegawa

Applicant: President of National Institute for Researches in
Inorganic Materials of Science and Technology Agency

Title of the Invention: Aluminosilicate glass

The Claims:

1. An aluminosilicate glass belonging to a class represented by the general formula $RO-Al_2O_3-SiO_2$ wherein R represents an alkaline earthmetal such as Ca, Mg or the like, having a basic composition consisting of 45-65 mole % of SiO_2 , 5-20 mole % of Al_2O_3 and 20-45 mole % of alkaline earth metal oxide, wherein a mole ratio of $RO:(Al_2O_3+SiO_2)$ is from 45:55 to 30:70; RO consists of CaO and MgO; a mole ratio of CaO:MgO is from 3:1 to 3:21; and a mole ratio of $Al_2O_3:SiO_2$ is from 5:50 to 20:50.

2. An aluminosilicate glass according to Claim 1, a part of SiO_2 is substituted with ZnO or TiO_2 or a mixture thereof.

Column (3), line 17 - column (4), line 13

The first object of the present invention is to provide aluminosilicate glass having a low fusing temperature of $1400^{\circ}C$ - $1470^{\circ}C$, without using B_2O_3 which is expensive and a source of environmental pollution. The second object is to

provide aluminosilicate glass which is easily fusible, and low in a glass transition temperature and a linear expansion deformation temperature. The third object is to provide aluminosilicate glass which is readily prepared, does not become an environmental pollution source, and is inexpensive.

As a result of research in achieving the above objects, the present inventor found that where a ratio of RO, Al_2O_3 and SiO_2 in raw material is specified, and CaO and MgO as RO are used together and in a specific ratio, aluminosilicate glass can be obtained in which the glass transition temperature and linear expansion deformation temperature are significantly lowered and which is fused at the temperature of 1400 - 1470 °C for 2-3 hours.

Column (5), line 15 - column (6), line 3

Fig. 1 shows the measurement results of an average linear expansion coefficient " α ", a glass transition temperature " t_g ", and a linear expansion deformation temperature " t_d " of RO- Al_2O_3 - SiO_2 type glass in which RO is CaO or MgO or a mixture of CaO and MgO with a mole ratio of CaO:MgO being changed. The basic composition of glass as shown in Fig. 1 is 40 mole % of RO, 10 mole % of Al_2O_3 and 50 mole % of SiO_2 , and the mole ratio of CaO:MgO is 10:0, 7:1, 1:3, 1:1, 1:3, 1:7, or 0:10. (See Fig. 1 in reference A.)

Column (6), line 11-19

According to qualitative observation on fusion of those glasses, it was found that glass prepared by adding CaO and MgO together was more readily fused than glass to which either CaO or MgO was added.

The phenomenon of lowering t_g and t_d due to the addition of CaO and MgO was recognized in the range that RO was of 20-45 mole %; Al_2O_3 , of 5-20 mole %; and SiO_2 , of 45-65 mole %. A range in which the effect of adding CaO and MgO is exerted is changed in dependence upon the composition of glass.